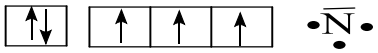
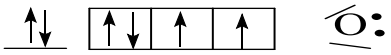
UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
Correction de la série 3 L2PCSM Chimie Inorganique

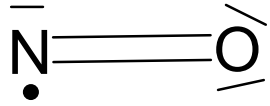
Exercice 1 :

La molécule de monoxyde d'azote NO est paramagnétique.

Modèle de Lewis

$_7N$ $[_2He]2s^2p^3$ 

$_8O$ $[_2He]2s^22p^4$ 

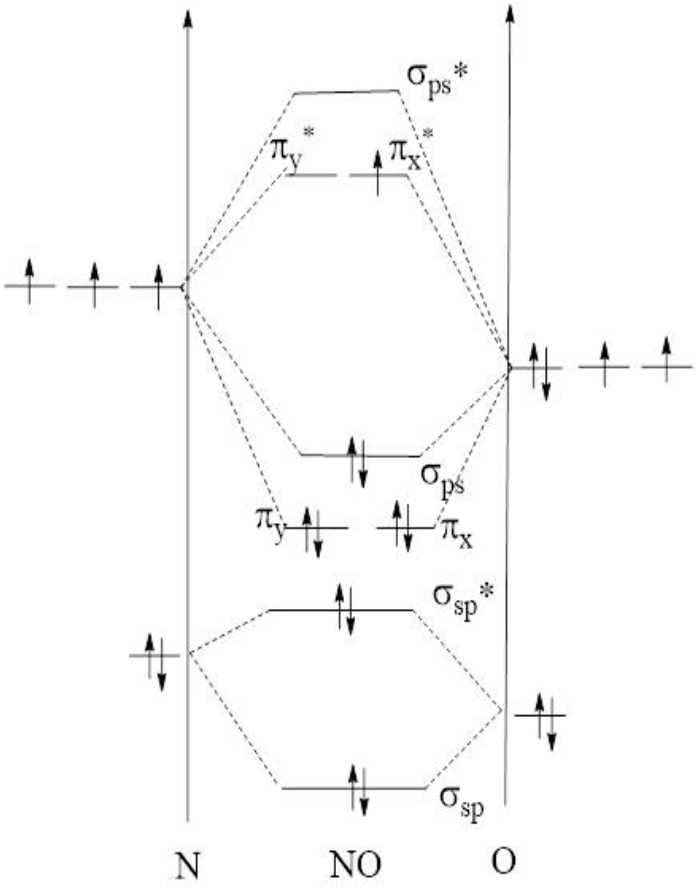


La molécule possède un nombre impair d'électrons, il s'agit d'un Radical. La molécule possédant un électron célibataire est donc bien paramagnétique.

1) Décrire cette molécule dans le modèle C.L.O.A - O.M. (on supposera qu'il y a intéraction s-p)

L'atome d'Oxygène étant plus électronégatif que l'atome d'Azote ces niveaux énergétiques sont plus bas.

- Ce modèle rend-il compte du paramagnétisme de cette molécule ?



Il y a bien un électron célibataire (sur un niveau π*), la molécule est donc bien paramagnétique.

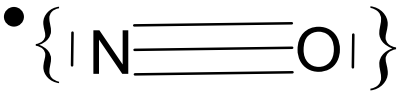
CE(NO) : $(\sigma_{sp})^2(\sigma_{sp}^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_{ps})^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^0$

IL = $\frac{8-3}{2}$ = 2,5

nL=$\frac{4-1}{1}$ = 3

L'indice de liaison différent du nombre de liaison, ceci confirme que la molécule NO est paramagnétique.

Structure corrélée avec le diagramme



2) Donner les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. HOMO = π_x^* LUMO = π_y^*

3) L'ionisation de NO en NO^+ est assez facile. Justifier ce fait expérimental.

L'ionisation de NO en NO^+ correspond à l'enlèvement d'un électron anti-liant. Ceci stabilise donc la molécule en entrainant une augmentation de l'indice de liaison IL= 3

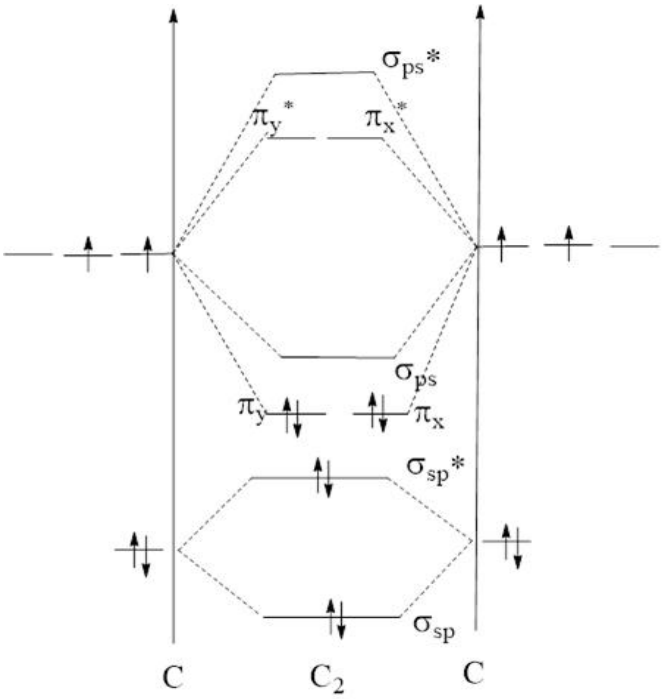
5) Comparer les distances N - O dans NO et NO^+

IL(NO) = 2,5 et IL(NO^+) = 3

IL(NO) est inférieur à celui de NO^+: La liaison N-O sera plus courte dans NO^+ que dans NO.

Exercice 2

On donne les énergies des orbitales atomiques des atomes de carbone et d'oxygène. Carbone : 2s (-19 eV) ; 2p (-11,7 eV) Oxygène : 2s (-33,7 eV) ; 2p (-17,1 eV)



1) Soient les molécules C_2 et O_2

a) Pour une de ces molécules il y a une forte interaction sp. Laquelle ?

ΔEsp = 19 -11,7 = 7,3 eV L'écart ΔEsp est faible dans le cas du Carbone, par conséquent, les interactions sp seront importantes pour C_2

b) L'interaction sp est négligeable pour l'autre. Laquelle ?

ΔEsp = 33,7 -17,1 = 16.6 eV L'écart ΔEsp est fort dans le cas de l'oxygène par conséquent, les interactions seront négligeables pour O_2

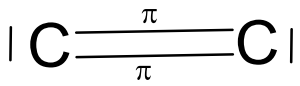
b) Construire le diagramme des Orbitales moléculaires de C_2 et O_2

Diagramme Moléculaire de C_2

CE(C_2) : $(\sigma_{sp})^2(\sigma_{sp}^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_{sp})^0$ IL = $\frac{6-2}{2}$ = 2

nL=$\frac{3-1}{0}$ = 3 indéfini

Structure corrélée avec le diagramme



- **Discuter de la stabilité de la molécule C_2.**

L'indice de liaison IL = 2 montre que la molécule existe mais formée par deux liaison π, l'absence de liaison σ rend la molécule instable. L'instabilité de C_2 est confirmée par la valeur indéfinie du NL.

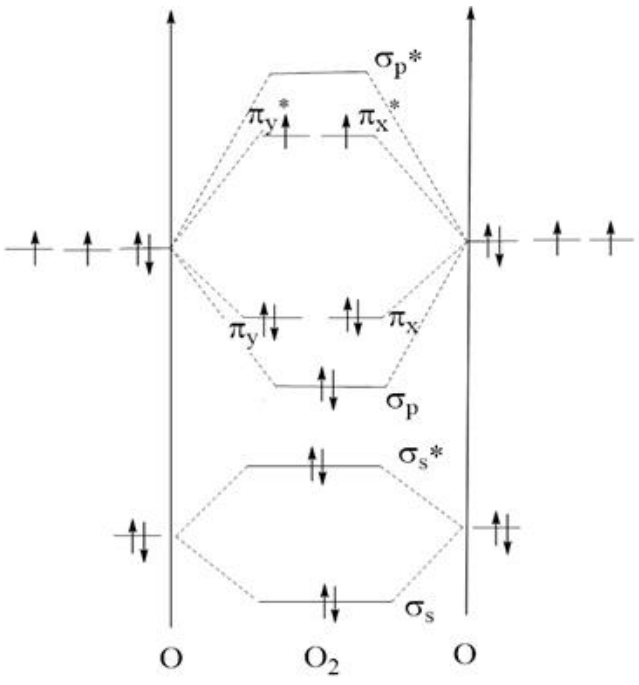


Diagramme Moléculaire de O_2

Il y'a deux électrons célibataires (sur niveau π_x^* et π_y^*), la molécule est donc bien paramagnétique.

CE(O_2) : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_p)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$

IL = $\frac{8-4}{2}$ = 2 nL= $\frac{4-1}{1}$ = 3

IL ≠ nL la molécule NO est paramagnétique.

Structure corrélée avec le diagramme



c) La molécule de O2 peut donner un cation et un anion. Quand on observe les longueurs de liaisons on trouve : $dO_2^- > dO_2 > dO_2^+$ Justifier ces résultats.

IL (O_2^+)= 1/2 (8 - 3) = 2,5

Le départ d'un électron sur une OM antiliante stabilise la molécule, cela se traduit par une augmentation de l'indice de liaison et à une diminution de la longueur de la liaison.

IL (O_2^-) = 1/2(n - n*) = 1/2 (8 - 5) = 1,5

L'ajout d'un électron sur une OM antiliante déstabilise la molécule, cela se traduit par une diminution de l'indice de liaison et à une augmentation de la longueur de la liaison.

Finalement on retrouve bien l'ordre des longueurs de liaison : **$dO_2^+ < dO_2 < d\ O_2^-$**

d) Dans la série O_2, O_2^+ et O_2^- quelle est l'entité dont l'énergie de dissociation est la plus élevée ? Pourquoi ? Le cation O_2^+ possède l'indice IL le plus élevé, aura l'énergie de dissociation la plus élevée.

Exercice 3: Diagramme d'OM de l'acide chlorhydrique

On cherche à établir le diagramme d'orbitales moléculaires du chlorure d'hydrogène sachant $E_{1s}(H) = -13,6$ eV ; $E_{3s}(Cl) = -29,1$ eV et $E_{3p}(Cl) = -13,0$ eV

1. **Quelles sont les interactions possibles entre ces OA et lesquelles sont nulles ?**

$_1H : 1s^1$ $_{17}Cl\ [_{10}Ne]3s^23p^6$

D'après la symétrie des orbitales, deux recouvrements (interactions possibles) sont permis :

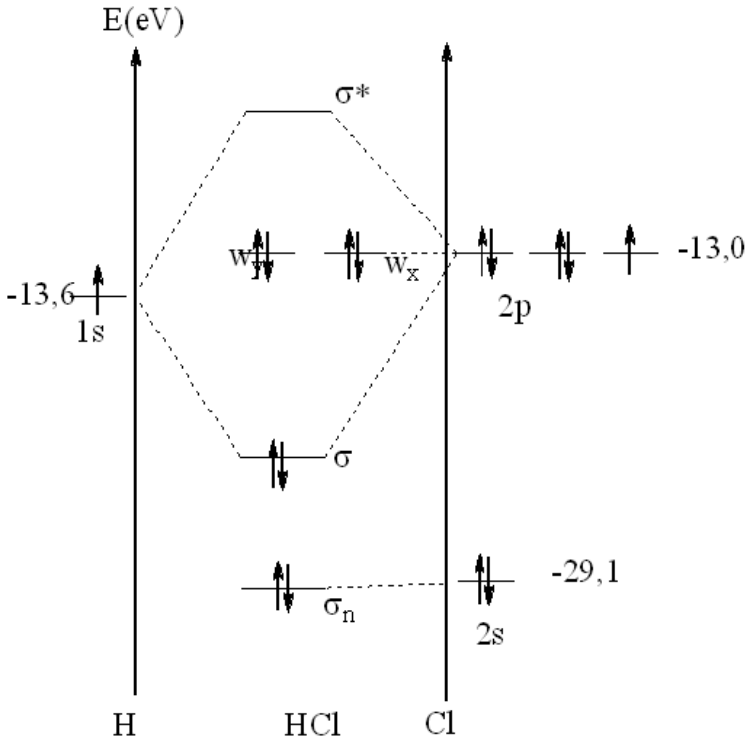
1s(H) ⟷ 3s(Cl)

1s(H) ⟷ 3pz(Cl)

Vérifions-ils sont permis par la règle des énergies voisines

$e_{1s}(H) - e_{3s}(Cl) = -13,6 + 29,1 = 15,5$ $\Delta Esp > 10eV$ recouvrement non permis 1s(H) ⟷ 3s(Cl)

$e_{1s}(H) - e_{3p}(Cl) = -13,0 + 13,6 = 0,6$ $\Delta Esp < 0,6eV$ recouvrement 1s(H) ⟷ 3pz(Cl) permis



En déduire l'allure du diagramme d'OM et son remplissage électronique.

2. **Donner l'indice de liaison et le nombre de liaison, indiquer si le résultat est en accord avec la théorie de Lewis, puis déterminer l'HOMO et le LUMO de la molécule HCl.**

CE(HCl) : $(\sigma_n)^2(\sigma)^2(w_x)^2(w_y)^2(\sigma^*)^0$

IL = $\frac{2-0}{2}$ = 1 nL=$\frac{1-0}{1}$ = 1

L'indice de liaison identique au nombre de liaison, la molécule HCl est magnétique.

Structure corrélée avec le diagramme : la molécule possède 1 doublet liant de type σ et 3 doublets non liants

H——$\overline{Cl}$|

Ce résultat est en parfait accord avec la théorie de Lewis

HOMO = w_x ou w_y et le LUMO = σ*